

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AA

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2000年12月14日 (14.12.2000)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 00/75111 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C07D 213/77, 401/14, 417/14, 405/12, G11B 7/24 // C07F 15/04, C09B 23/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/03565
- (22) 国際出願日: 2000年6月1日 (01.06.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/163036 1999年6月9日 (09.06.1999) JP  
特願2000/145313 2000年5月17日 (17.05.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 林原生物化学研究所 (KABUSHIKI KAISHA HAYASHIBARA SEIBUTU KAGAKU KENKYUJO) [JP/JP]; 〒700-0907 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 Okayama (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 矢野賢太郎 (YANO, Kentaro) [JP/JP]; 〒700-0936 岡山県岡山市富田273番地の10 Okayama (JP). 折田勝美 (ORITA, Katsumi) [JP/JP]; 〒703-8248 岡山県岡山市穂30番地の19 Okayama (JP). 河田敏雄 (KAWATA, Toshio) [JP/JP]; 〒700-0941 岡山県岡山市青江3丁目7番5号 Okayama (JP). 安井茂男 (YASUI, Shigeo) [JP/JP]; 〒702-8044 岡山県岡山市福島2丁目10番9号 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FORMAZAN METAL COMPLEX

(54) 発明の名称: ホルマザン金属錯体

(57) Abstract: An organic compound which, when applied to an organic dye compound, can improve the light resistance without substantially impairing its desirable optical properties and which is excellent in solubility in organic solvents and compatibility with dyes. It is a formazan metal complex containing a specific formazan compound as a ligand. Also provided are: a process for producing the formazan metal complex; a light resistance improver comprising the formazan metal complex; an optical recording medium; a light absorber; and a formazan compound as an intermediate for producing the formazan metal complex.

(57) 要約:

有機色素化合物に適用して、その望ましい光特性を実質的に損なうことなく耐光性を改善し得る、有機溶剤における溶解性と色素との相溶性に優れた有機化合物を提供する。特定のホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体とその製造方法、そのホルマザン金属錯体を含んでなる耐光性改善剤、光記録媒体及び光吸収剤、さらには、そのホルマザン金属錯体を製造する中間体としてのホルマザン化合物をそれぞれ提供することによって解決する。

WO 00/75111 A1

## 明 細 書

ホルマザン金属錯体

## 5 技術分野

この発明は有機金属錯体に関するものであり、詳細には、光吸収剤や有機色素化合物の耐光性改善剤として有用な新規ホルマザン金属錯体に関するものである。

## 10 背景技術

情報記録及び情報表示の分野における新展開に伴い、例えば、情報記録の分野においては、レーザー作用を有する有機色素化合物やレーザー光に感応する有機色素化合物が、また、情報表示の分野においては、レーザー作用を有する有機色素化合物に加えて、電界発光能を有する有機色素化合物の需要が急増している。情報化時代と形容され、情報記録手段及び情報表示手段の高性能化、大記録容量化、小型化及び保存安定性が希求される昨今においては、光特性のより優れた有機色素化合物に対する要望が以前にもまして強くなり、多種多様な有機色素化合物が次々と開発されるようになった。ところが、有機色素化合物は、総じて耐光性が小さく、繰返し露光させたり発光させると、有機色素化合物そのものが変化し、所期の性能を発揮し得ないこととなる。例えば、高密度な情報記録媒体として脚光を浴びているCD-R（コンパクトディスクを利用する追記形メモリ）、DVD-R（デジタルビデオディスクを利用する追記形メモリ）などの光記録媒体に頻用されるポリメチン系色素は、そのポリメチン鎖が再生光や環境光への露光により発生する一重項酸素によってたやすく酸化され、分解する。光記録媒体においては、最低 1

0年間の寿命が要求されることから、その要求される寿命を達成すべく、有機色素化合物に適用する耐光性改善剤の研究はこの分野が最も盛んである。

ポリメチン系色素におけるこの問題を解消すべく、従来より、ホルマザン金属錯体を含有する耐光性改善剤が提案されている。しかしながら、例えば、特開平8-295079号公報、特開平10-151863号公報及び特開平10-337958号公報に提案されているホルマザン金属錯体は、いずれも、ポリメチン系色素の耐光性を改善する効果はあるものの、光記録媒体の作製に頻用される有機溶剤における溶解性が低いというえに、色素との相溶性が充分でないことから、光記録媒体の作製に当って、色素の耐光性を改善し得る濃度まで添加すると、色素や金属錯体の結晶が析出して作業性や製品の歩留りが低下してしまい、また、耐光性改善剤の量を低めに設定すると、今度は、最終製品において所期の品質や特性を達成するのが困難になるという問題があった。

15

#### 発明の開示

斯かる状況に鑑み、この発明の課題は、有機色素化合物に適用して、その望ましい光特性を実質的に損なうことなく耐光性を改善し得る、有機溶剤における溶解性と色素との相溶性に優れたホルマザン金属錯体を提供することにある。なお、この発明でいう「有機色素化合物」とは、光に感応する性質を具備する有機色素化合物全般を意味し、光に感応する性質が利用される、例えば、シアニン色素などのポリメチン系色素が重要な適用対象となる。

本発明者が鋭意研究し、検索したところ、ホルマザン骨格における5位の位置にピリジン環を有し、3位の位置にピリジン環、フラン環又は直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基のいずれかが結合してなるホル

25

マザン化合物又はその互変異性体を配位子とするホルマザン金属錯体は、  
ポリメチン系色素をはじめとする有機色素化合物に適用すると、その望  
ましい光特性を実質的に損なうことなく耐光性を改善し、再生光や環境  
光の露光に伴う劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果  
5 的に抑制し得ることを見出した。しかも、この発明のホルマザン金属錯  
体は有機溶剤における溶解度が大きく、有機色素化合物との相溶性にも  
優れているので、有機色素化合物に高濃度で適用しても、自身晶出したり、  
有機色素化合物の溶解性を損なわないことが判明した。この発明は、  
新規なホルマザン金属錯体の創製と、その産業上有用な特性の発見に基  
10 づくものである。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、この発明によるホルマザン金属錯体の吸収スペクトルである。

図 2 は、この発明による別のホルマザン金属錯体の吸収スペクトルで  
15 ある。

図 3 は、この発明によるさらに別のホルマザン金属錯体の吸収スペク  
トルである。

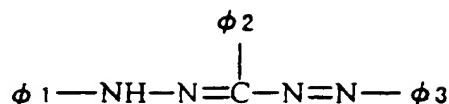
図 4 は、この発明によるさらに別のホルマザン金属錯体の吸収スペク  
トルである。

図 5 は、C D - R におけるこの発明の耐光性改善剤の効果を示す図で  
20 ある。

#### 発明を実施するための最良の形態

この発明は、前記の課題を、一般式 1 で表されるホルマザン化合物又  
25 はその互変異性体を配位子とするホルマザン金属錯体を提供することに  
よって解決するものである。

一般式1:



一般式1において、 $\phi_1$ はピリジン環を表し、そのピリジン環は、例えば、フルオロ基、クロロ基、フロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基などのアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基や、スルホン酸と、例えば、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、シクロヘキシルアミンなどの環状構造を有することある第一級又は第二級アミンとから形成されるスルホン酸アミド基、さらには、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、5-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクタ  
 15 ル基、デシル基などの、通常、炭素数18まで、望ましくは、炭素数1乃至10の直鎖状、環状又は分岐を有するアルキル基から選ばれる同種又は異種の置換基を1又は複数有していてもよい。

一般式1において、 $\phi_2$ はピリジン環、フラン環又は直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基を表し、それらのピリジン環及びフラン環は $\phi_1$ におけると同様の置換基を1又は複数有していてもよい。 $\phi_2$ におけるアルキル基としては、通常、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-  
 20 ーブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-

t-ペンチル基などの炭素数1乃至5の短鎖長アルキル基が選択される。

φ<sub>1</sub>及びφ<sub>2</sub>を通じて、ピリジン環及び／又はフラン環における置換基がアルキル基である場合、そのアルキル基における水素原子は、その1又は複数がハロゲン基及び／又はヒドロキシ基で置換されていたり、オキシ基、チオ基又はニトリロ基を介してφ<sub>1</sub>におけると同様のアルキル基で置換されていてもよい。後者の場合、オキシ基を介して置換されているアルキル基としては、例えば、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシエトキシエチル基、フェノキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基などが、チオ基を介して置換されているアルキル基としては、例えば、メチルチオエチル基、エチルチオエチル基、エチルチオプロピル基、フェニルチオエチル基、メチルスルホニルエチル基、エチルスルホニルエチル基などが、また、ニトリロ基を介して置換されているアルキル基としては、例えば、ジメチルアミノエチル基、ジエチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、ジエチルアミノプロピル基などが挙げられる。

さらに、一般式1において、φ<sub>3</sub>は芳香環であって、通常、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピペラジニル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、キノリル基、イソキノリル基、ベンゾオキサゾリル基などの単環式又は多環式の芳香族化合物の1価基から選択される。斯かる芳香環は互いに同じか異なる置換基を1又は複数を有していてもよく、個々の置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基などのハロゲン基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基などのアルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、p-メトキシフェニルアミノ基などのアミノ基、ニトロ基、

シアノ基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、カルボン酸アミド基、スルホン酸エステル基や、スルホン酸と、例えば、モルホリン、ピペラジン、ピペリジン、シクロヘキシルアミンなどの環状構造を有することある第一級又は第二級アミンとから形成されるスルホン酸アミド基、さ  
5 らには、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、*tert*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基、5-メチルペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デ  
10 シル基などの、通常、炭素数18まで、望ましくは、炭素数1乃至10の直鎖状、環状又は分岐を有するアルキル基が挙げられる。置換基がアルキル基である場合、そのアルキル基における水素原子は、その1又は複数がハロゲン基及び／又はヒドロキシ基で置換されていたり、あるいは、オキシ基、チオ基又はニトリロ基を介して $\phi_1$ におけると同様のアル  
15 キル基で置換されていてもよい。 $\phi_3$ が複数のアルコキシ基を有するフェニル基であるこの発明のホルマザン金属錯体は、耐光性改善能が大きいばかりでなく、光記録媒体の作製に頻用される有機溶剤における溶解度が一段と大きいので、光記録媒体を作製する作業の効率を著しく改善できる実益がある。なお、ホルマザン化合物におけるイミノ基の水素  
20 原子は一般に易動性であることから、一般式1で表されるホルマザン化合物のうち、 $\phi_1$ 及び $\phi_3$ が互いに異なる非対称な構造を有するものには、理論上、二つの互変異性体が存在することとなる。この発明でいうホルマザン化合物とは、特に断らないかぎり、斯かる互変異性体のすべてを包含するものとする。また、斯かる互変異性体の平衡混合物として存在  
25 するこの発明のホルマザン混合物については、特に必要がないかぎり、斯界の慣例にしたがって互変異性体の一方のみの構造を表示する。



この発明のホルマザン金属錯体は、斯かるホルマザン化合物又はその互変異性体が金属（中心原子）に1又は複数配位してなるものである。中心原子となる金属としては、通常、周期律表における第3族乃至第10族の金属元素であって、例えば、原子、酸化物、さらには、弗化物、塩化物、臭化物、沃化物などのハロゲン化物の形態にあるものが挙げられる。個々の金属元素としては、例えば、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、コバルト、ニッケル、ルビジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドミウム、水銀などが挙げられるが、コストと入手の容易さから、通常、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、銅及びパラジウムが頻用される。

望ましいのは2価の金属（M）を中心原子とするホルマザン金属錯体であって、とりわけ、一般式2で表される錯体である。一般式2において、Fzは一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体であって、mはMに配位する配位子（Fz）としてのホルマザン化合物又はその互変異性体の数を表し、通常、1又は2である。Xは適宜対イオンを表し、nは錯体における電荷の均衡を保つためのXの数である。この発明のホルマザン金属錯体は、通常、-2価、0価又は1価の電荷をとるが、電荷が0価であるときのnは零であり、したがって、Xは存在しないこととなる。対イオンXとしては、例えば、六弗化燐酸イオン、弗素酸イオン、塩酸イオン、臭素酸イオン、沃素酸イオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキル

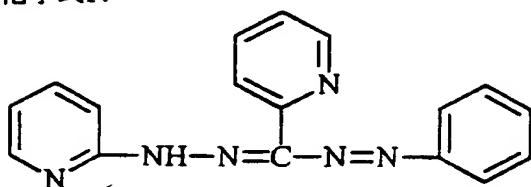
カルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの陰イオンや、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンなどの陽イオンが挙げられる。

一般式2:

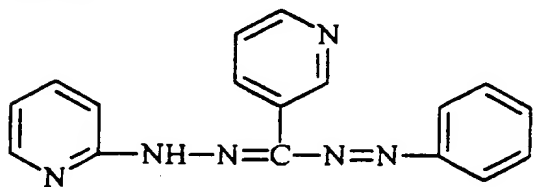


- 5 この発明のホルマザン金属錯体における配位子の具体例としては、例えば、化学式1乃至化学式41で表されるホルマザン化合物及びその互変異性体が挙げられる。

化学式1:

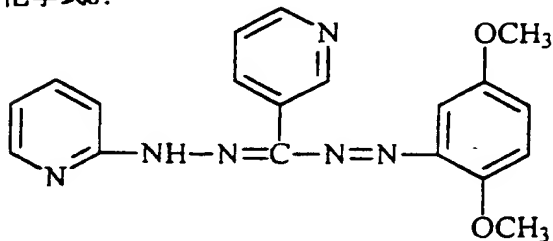


化学式2:

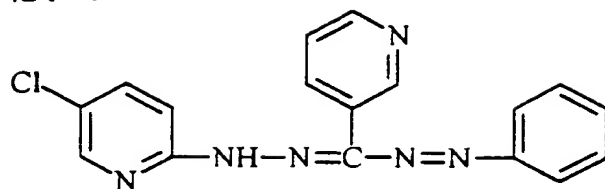


10

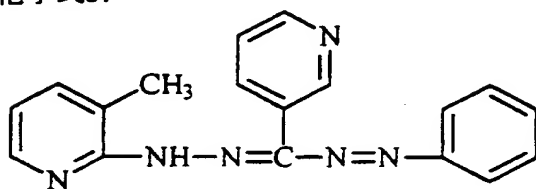
化学式3:



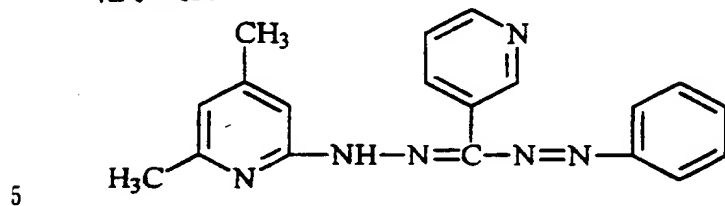
化学式4:



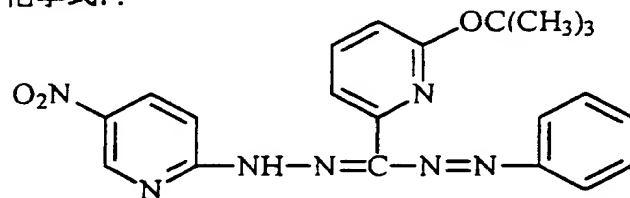
化学式5:



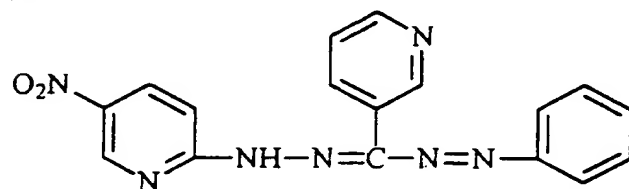
化学式6:



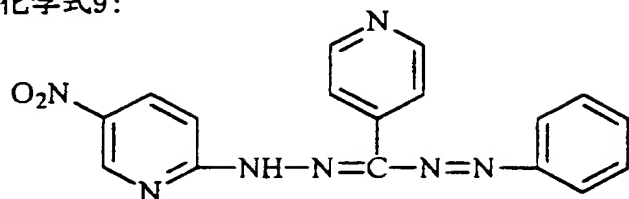
化学式7:



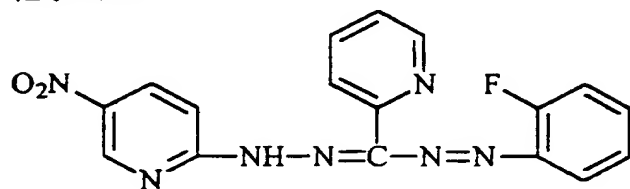
化学式8:



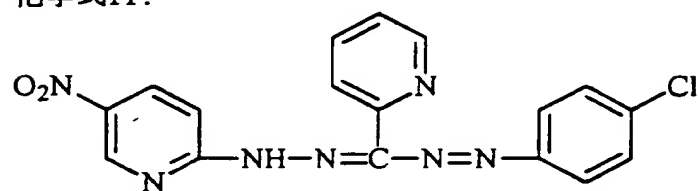
化学式9:



化学式10:

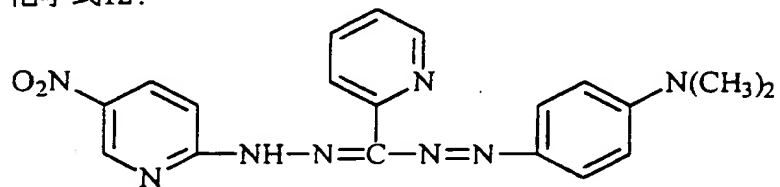


化学式11:



5

化学式12:

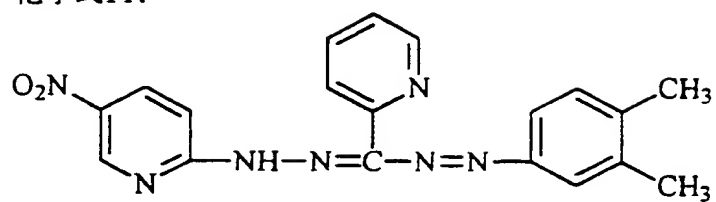


化学式13:

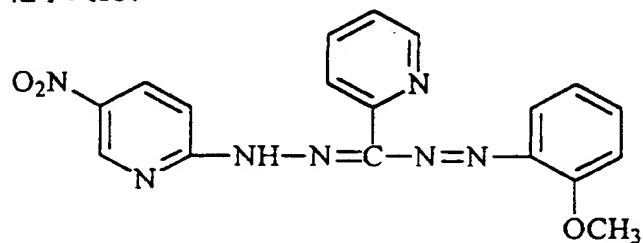


10

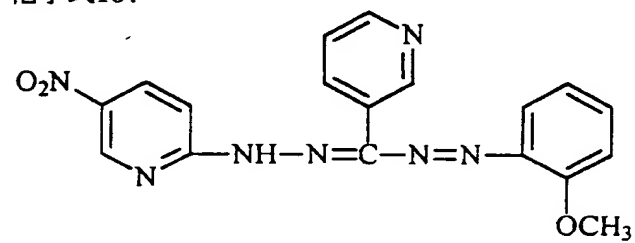
化学式14:



化学式15:

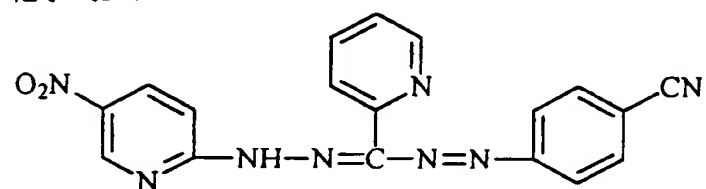


化学式16:

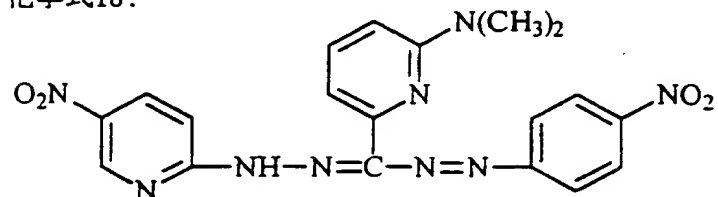


5

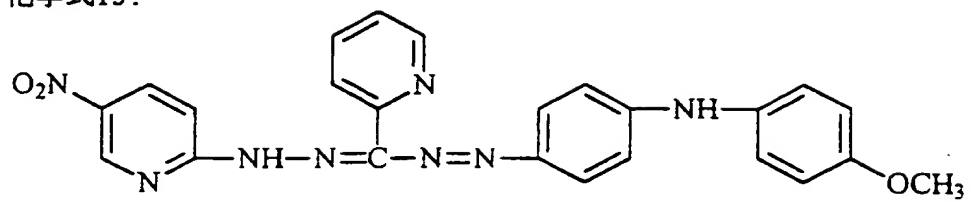
化学式17:



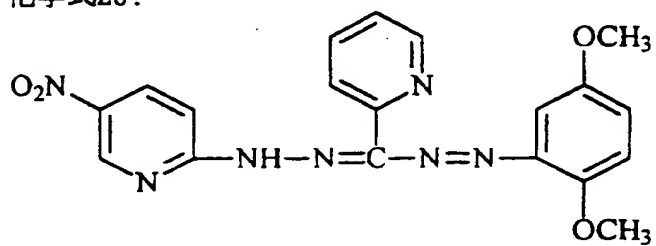
化学式18:



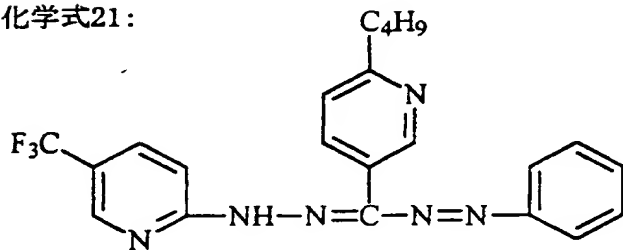
化学式19:



化学式20:

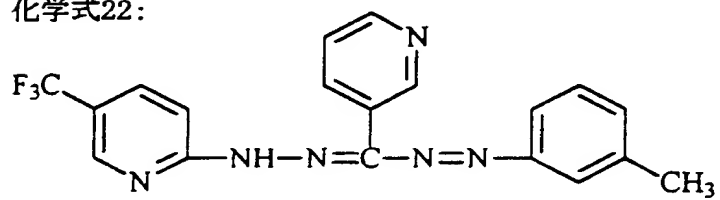


化学式21:

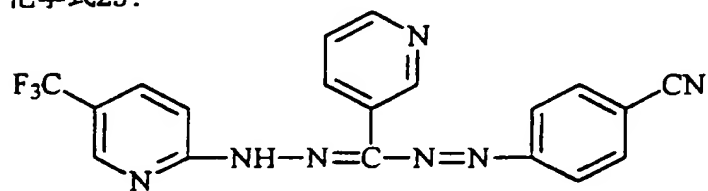


5

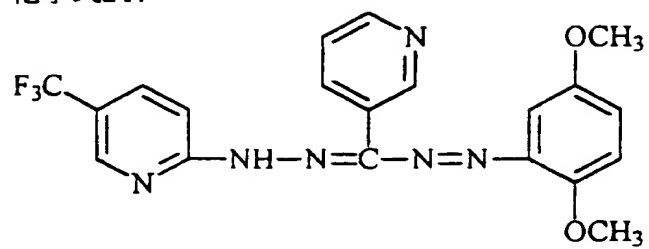
化学式22:



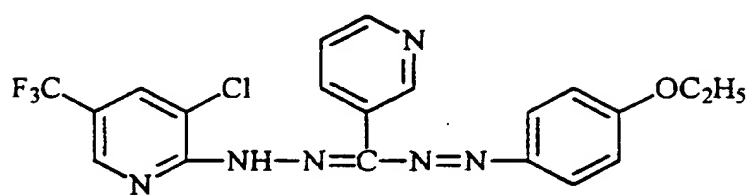
化学式23:



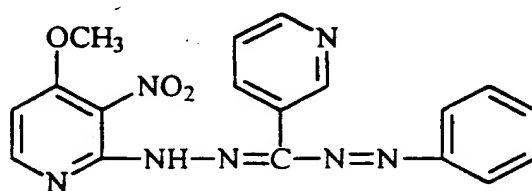
化学式24:



化学式25:

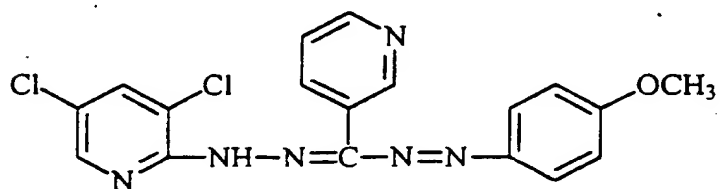


化学式26:

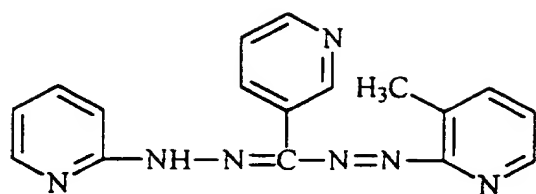


5

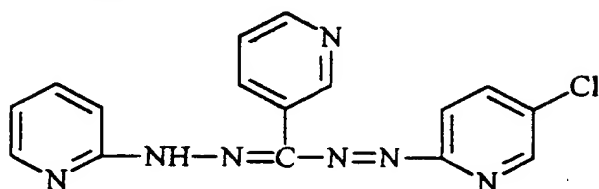
化学式27:



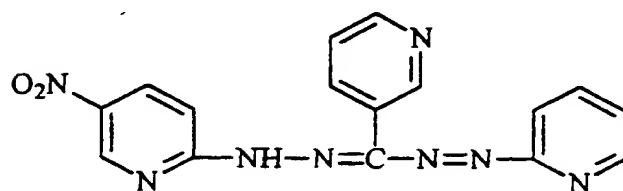
化学式28:



化学式29:

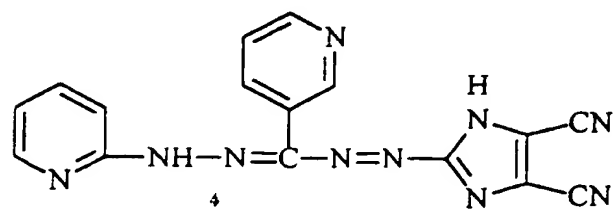


化学式30:



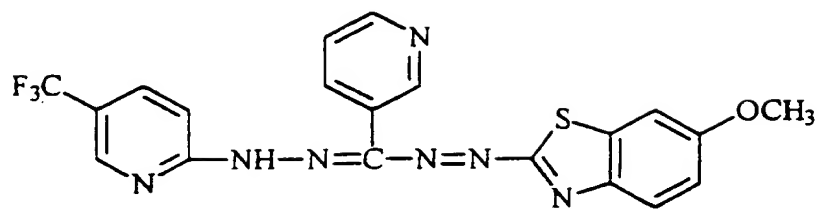
5

化学式31:

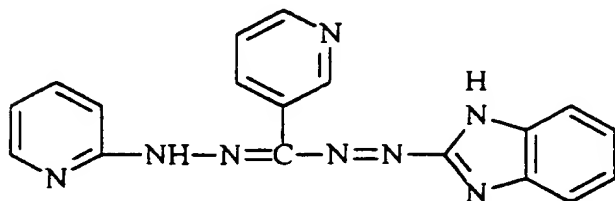




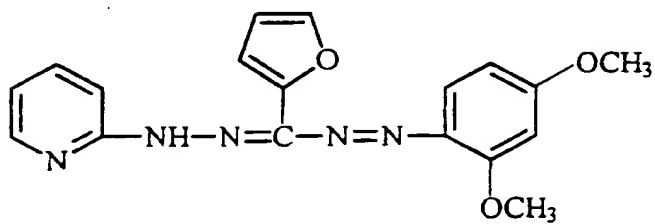
化学式32:



化学式33:

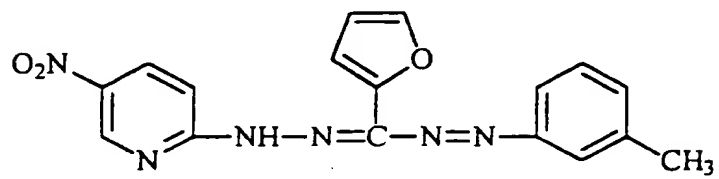


化学式34:

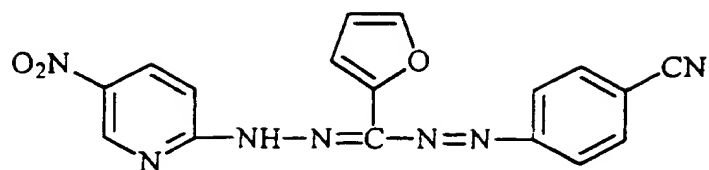


5

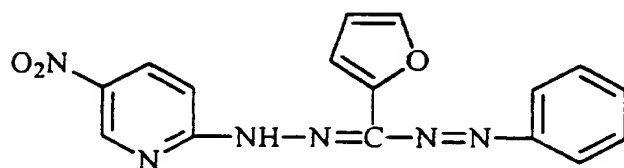
化学式35:



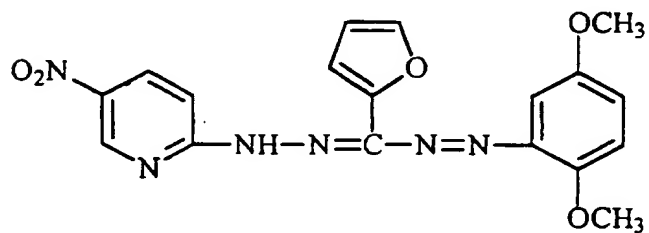
化学式36:



化学式37:

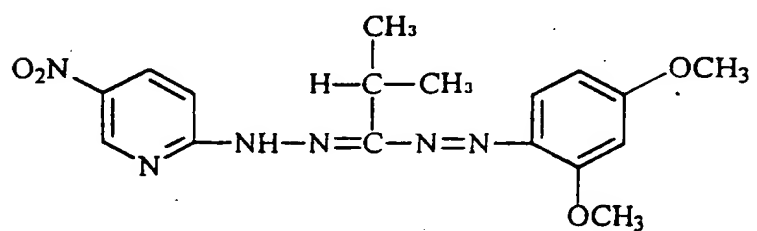


化学式38:

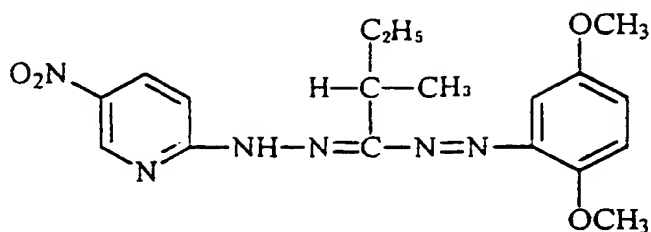


5

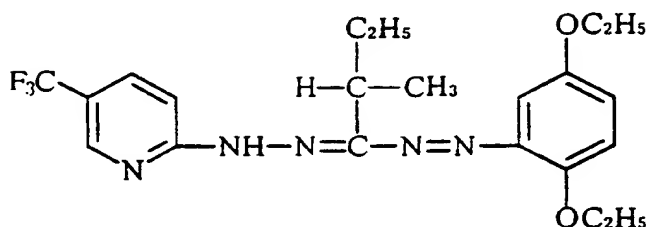
化学式39:



化学式40:



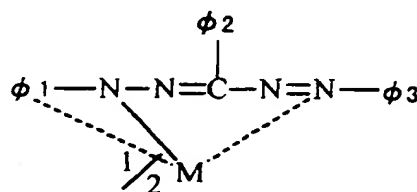
化学式41:



- 5        この発明のホルマザン金属錯体は、例えば、アキラ・ウチウミら『アナリティカル・サイエンス』、第7巻、119乃至124(1991年)、アキラ・ウチウミら『アナリティカル・サイエンス』、第7巻、459乃至462頁(1991年)、川瀬晃『分析化学』、第16巻、1, 364乃至1, 369頁(1967年)、特開昭62-144997号公
- 10      報などに記載された方法に準じて調製することができる。経済性を重視するのであれば、一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体を中間体として用い、これに適宜金属塩を反応させる工程を経由する方法が有利である。具体的には、一般式1で表されるホルマザン化合物を、例えば、メタノール、エタノール、1,4-ジオキサン、アセトン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非水溶剤か、あるいは、それらの混液に溶
- 15      解する一方、適宜金属塩を少量の水又は水と非水溶剤との混液に溶解し、

これをホルマザン化合物の溶液に添加し、攪拌しながら反応させる。目的とするホルマザン金属錯体にもよるけれども、通常、室温を越え、100℃を下回る温度で反応させると、10時間以内に反応が完結する。金属塩としては、通常、前述のごとき金属の酢酸塩、塩化物、過塩素酸塩などが用いられ、個々の金属塩としては、例えば、酢酸ニッケル・四水和物、無水酢酸銅、塩化ニッケル・六水和物、塩化第二銅・二水和物、塩化コバルト・六水和物、無水塩化第一鉄、過塩素酸ニッケル・六水和物、過塩素酸銅・六水和物などが挙げられる。化学式1乃至化学式41で表されるホルマザン化合物は、いずれも、上述の方法により、容易にホルマザン金属錯体に変換し得る。ちなみに、ニッケルを中心原子とするこの発明のホルマザン金属錯体の場合、ホルマザン化合物は、ニッケルに対して、一般式3に示すがごとく結合していると考えられる。なお、一般式3において、中心原子Mと窒素原子を結ぶ実線は共有結合を、また、破線は配位結合をそれぞれ表す。

一般式3:



15

斯くして得られるこの発明のホルマザン金属錯体は、用途によっては反応混合物のまま用いられることもあるが、通常、使用に先立って、例えば、溶解、分液、傾斜、抽出、濾過、濃縮、薄層クロマトグラフィー、カラムクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、高速液体クロマトグラフィー、蒸留、結晶化、昇華などの、類縁化合物の精製に用いられる通常一般の方法により精製され、必要に応じて、これらの精製方法は組合せて適用される。なお、この発明のホルマザン金属錯体を、例え

20

ば、光記録媒体、色素レーザー、銀塩写真における耐光性改善剤として用いたり、太陽電池における光吸収剤として用いる場合には、使用に先立って、蒸留、結晶化及び／又は昇華などの方法によって精製しておくのが望ましい。

5       この発明のホルマザン金属錯体は、ポリメチン系色素をはじめとする有機色素化合物に適用すると、それらの望ましい光特性を実質的に損なうことなく耐光性を改善し、自然光や人工光などの環境光への露光による色素の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制する。したがって、この発明のホルマザン金属錯体は、有機色素化合物の耐光性改善剤として、斯かる環境光への露光による有機色素化合物の望ましくない変化を嫌う諸分野において多種多様の用途を有することとなる。しかも、この発明のホルマザン金属錯体の多くは、シアニン色素などのポリメチン系色素との相溶性が高いうえに、従来公知のホルマザン金属錯体と比較して、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール（以下、「TFP」と略記する。）、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの有機溶剤における溶解性が格段に高く、例えば、光記録媒体の分野において、有機溶剤として期待されているエチルセロソルブにおいては、20℃で測定すると、この発明のホルマザン金属錯体の多くが2 mg / ml 以上、金属錯体によっては、20 mg / ml 以上にも達する大きな溶解度を示す。

したがって、この発明による耐光性改善剤を最も有利に適用し得る分野は、例えば、CD-R、DVD-Rなどの光記録媒体の分野である。この発明による耐光性改善剤は、斯かる光記録媒体に頻用されるアミジニウムイオン発色団を有するポリメチン系色素、とりわけ、互いに独立した二つの塩基性複素環がアミジニウムイオン発色団における二つのN末端をそれぞれ含む形態で結合してなるシアニン色素に適用すると、光

記録媒体において要求される色素の光特性を実質的に損なうことなく耐光性を顕著に改善する。したがって、シアニン色素などのポリメチン系色素と、有機色素化合物の耐光性改善剤としてホルマザン金属錯体を含んでなるこの発明による光記録媒体は、記録情報の再生に際して繰返し露光しても、記録面における未記録部分の反射率が低下し難いので、記録情報の読取エラーが発生し難い特徴がある。また、この発明による耐光性改善剤は、露光により特に分解し易いといわれている近赤外領域に吸収極大を有するポリメチン系色素や、吸収極大がより短波長の青色域にあるポリメチン系色素にも有効であることから、この発明による耐光性改善剤を用いることによって、光記録媒体に用い得るポリメチン系色素の選択肢を大いに広げることができる。さらに、この発明のホルマザン金属錯体は、CD-Rに頻用されるインドレニン系ペンタメチンシアニン色素の吸収極大と同様の波長か、あるいは、その波長に近接する短波長側に吸収極大を有し、かつ、その吸収極大における分子吸光係数（以下、「 $\epsilon$ 」と略記することがある。）も比較的大きいので、斯かるシアニン色素と併用するときには、シアニン色素の反射特性を低下させることなく、光吸収特性を補完することができる。

そこで、この発明による耐光性改善剤の用途に関連して、光記録媒体における使用方法についてさらに説明すると、この発明による耐光性改善剤は光記録媒体に用いるに際して特殊な処理や操作を必要としないことから、この発明による光記録媒体は従来公知の光記録媒体に準じて作製することができる。例えば、記録層における反射率や光吸収率を調節すべく、光吸収剤としての有機色素化合物の1又は複数を適宜組合せて配合し、さらに、この発明による耐光性改善剤の有効量とともに、必要に応じて、汎用のバインダー、分散剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、可塑剤などの1又は複数を配合したうえで有機溶剤に溶解し、

溶液を、例えば、噴霧法、浸漬法、ローラー塗布法、回転塗布法などの方法により基板の片面に均一に塗布し、乾燥させて記録層となる有機色素化合物の薄膜を形成した後、必要に応じて、所定の反射率になるように、例えば、真空蒸着法、化学蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などにより、金、銀、銅、白金、アルミニウム、コバルト、錫、ニッケル、鉄、クロムなどの金属若しくはそれらの合金による記録層に密着する反射層を形成したり、傷、埃、汚れなどから記録層を保護する目的で、紫外線硬化樹脂などをさらに塗布し、光照射して硬化させることによって反射層に密着する保護層を形成する。

10 有機色素化合物としては、通常、メチン基が9個まで、望ましくは、1乃至7個からなるポリメチン鎖の両端に互いに同じか異なるイミダゾリン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、 $\alpha$ -ナフトイミダゾール環、 $\beta$ -ナフトイミダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドレニン環、イソインドレニン環、ベンゾインドレニン環、ピリジノインドレニン環、オキサゾリン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ピリジノオキサゾール環、 $\alpha$ -ナフトオキサゾール環、 $\beta$ -ナフトオキサゾール環、セレナゾリン環、セレナゾール環、ベンゾセレナゾール環、 $\alpha$ -ナフトセレナゾール環、 $\beta$ -ナフトセレナゾール環、チアゾリン環、チアゾール環、イソチアゾール環、  
15 ベンゾチアゾール環、 $\alpha$ -ナフトチアゾール環、 $\beta$ -ナフトチアゾール環、テルラゾリン環、テルラゾール環、ベンゾテルラゾール環、 $\alpha$ -ナフトテルラゾール環、 $\beta$ -ナフトテルラゾール環、さらには、アクリジン環、アントラセン環、イソキノリン環、イソピロール環、イミダキノキサリン環、インダンジオン環、インダゾール環、インドリン環、オキサジアゾール環、カルバゾール環、キサンテン環、キナゾリン環、キノキサリン環、キノリン環、クロマン環、シクロヘキサジオン環、シクロ

20  
25

ペンタンジオン環、シンノリン環、チオジアゾール環、チオオキサゾリ  
ドン環、チオフェン環、チオナフテン環、チオバルビツール酸環、チオ  
ヒダントイン環、テトラゾール環、トリアジン環、ナフタレン環、ナフ  
チリジン環、ピペラジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、  
5 ピラゾリジン環、ピラソロン環、ピラン環、ビリジン環、ビリダジン環、  
ビリミジン環、ビリリウム環、ピロリジン環、ピロリン環、ピロール環、  
フェナジン環、フェナントリジン環、フェナントレン環、フェナントロ  
リン環、フタラジン環、プテリジン環、フラザン環、フラン環、プリン  
環、ベンゼン環、ベンゾオキサジン環、ベンゾピラン環、モルホリン環、  
10 ロダニン環などの環状核が結合してなるシアニン色素、メロシアニン色  
素、オキサノール色素、スチリル色素、アズレニウム色素、スクアリリ  
ウム色素、ビリリウム色素、チオビリリウム色素、フェナントレン色素  
などのポリメチン系色素に加えて、アクリジン系、アザアヌレン系、ア  
ゾ金属錯体系、アントラキノ系、インジゴ系、インダンスレン系、オ  
キサジン系、キサンテン系、ジオキサジン系、チアジン系、チオインジ  
15 ゴ系、テトラピラボルフィラジン系トリフェニルメタン系、トリフェノ  
チアジン系、ナフトキノ系、フタロシアニン系、ベンゾキノ系、ベ  
ンゾピラン系、ベンゾフラノン系、ボルフィリン系、ローダミン系の化  
合物が挙げられ、必要に応じて、これらは適宜配合して用いられる。な  
20 お、この発明のホルマザン金属錯体と組合せて用いる有機色素化合物と  
しては、薄膜状態において可視領域、とりわけ、波長400乃至850  
nmに吸収極大を有するものが望ましい。

なお、有機色素化合物がポリメチン系色素である場合、その陰イオン  
は、色素の溶解性を勘案しながら適宜のものとすればよく、通常、弗素  
25 イオン、塩素イオン、臭素イオン、沃素イオン、過塩素酸イオン、過沃  
素酸イオン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫



酸イオン、燐酸イオン、硼弗化水素酸イオン、四弗硼素酸イオンなどの無機酸アニオンや、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸アニオン、さらには、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系などの有機金属錯体アニオンなどが採用される。

- 10 耐光性改善剤としては、この発明による耐光性改善剤を単独で用いるか、あるいは、この発明の目的を逸脱しない範囲で、必要に応じて、公知の耐光性改善剤の1又は複数と組合せて用いる。併用し得る公知の耐光性改善剤としては、例えば、ニトロソジフェニルアミン、ニトロソアニリン、ニトロソフェノール、ニトロソナフトールなどのニトロソ化合物、
- 15 物、テトラシアノキノジメタン化合物、ジインモニウム塩、ビス[2-クロロ-3-メトキシ-4-(2-メトキシエトキシ)ジチオベンジル]ニッケル(商品名『NKX-1199』、株式会社林原生物化学研究所製造)、アゾ系金属錯体などの金属錯体、さらには、同じ特許出願人による特願平11-88983号明細書(発明の名称「フェニルビリジルアミン誘導体」)に開示されたフェニルビリジルアミン誘導体を含んでなるものが挙げられる。配合比としては、通常、光吸収剤としての有機色素化合物1モルに対して、この発明による耐光性改善剤をホルマザン金属錯体の量に換算して0.001乃至10モル、望ましくは、0.005乃至5モルの範囲で加減しながら含有せしめる。有機色素化合物の種類
- 20 類によっては、この発明による耐光性改善剤の量がこの範囲を下回ると耐光性改善効果が顕現せず、反対に、この範囲を上回ると色素の色濃度
- 25

が低下することがあり、通常、上述の範囲で用いるのが望ましい。

この発明のホルマザン金属錯体は、諸種の有機溶剤において良好な溶解性を発揮するので、有機色素化合物とともに基板に塗布するための有機溶剤にも特に制限がない。したがって、この発明による光記録媒体の作製に当っては、光記録媒体の作製に頻用されるTFPか、あるいは、  
5   ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、石油ベンジン、イソオクタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、1, 2-ジブromoエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロ  
10   ベンゼン、ブromoベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼンなどのハロゲン化物、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、1-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール（メチルセロソ  
15   ルブ）、2-エトキシエタノール（エチルセロソルブ）、フェノール、ベンジルアルコール、クレゾール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジアセトンアルコールなどのアルコール類及びフェノール類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4-ジオキサン、アニソール、  
20   1, 2-ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジシクロヘキシル-1, 8-クラウン-6、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどのエーテル類、フルフラール、アセトン、1, 3-ジアセチルアセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、燐酸  
25   トリメチルなどのエステル類、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチル燐酸トリアミドなどのア

ミド類、アセトニトリル、プロピオニトリル、スクシノニトリル、ベン  
ゾニトリルなどのニトリル類、ニトロメタン、ニトロベンゼンなどのニ  
トロ化合物、エチレンジアミン、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、  
N-メチルピロリドンなどのアミン類、ジメチルスルホキシド、スルホ  
5 ランなどの含硫化合物をはじめとするTFP以外の汎用の有機溶剤から  
選択し、必要に応じて、これらを適宜混合して用いる。

とりわけ、この発明のホルマザン化合物は、例えば、TFPやメチル  
セロソルブ、エチルセロソルブ、ジアセトンアルコールなどの蒸発し易  
い有機溶剤における溶解度が大きいので、斯かる溶剤にこの発明のホル  
10 マザン金属錯体を溶解し、基板に塗布しても、乾燥後、有機色素化合物  
や金属錯体の結晶が析出したり、記録層の膜厚や表面が不均一になるこ  
とがない。また、この発明のホルマザン金属錯体の多くは、非ハロゲン  
溶剤である、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロ  
ソルブ類、メタノール、ジアセトンアルコール、イソプロピルアルコー  
15 ルなどのアルコール類、さらには、エチルメチルケトン、シクロヘキサ  
ノンなどのケトン類において良好な溶解性を発揮する。この発明のホル  
マザン金属錯体を斯かる非ハロゲン溶剤に溶解して基板に塗布するとき  
には、溶剤によって基板を傷めたり、環境を汚染し難い実益がある。

基板も汎用のものでよく、通常、圧出成形法、射出成形法、圧出射出  
20 成形法、フォトリソ法（2P法）、熱硬化一体成形法、光硬化一体成  
形法などにより適宜の材料を最終用途に応じて、例えば、直径12cm、  
厚さ0.6mm又は1.2mmのディスク状に形成し、これを単板で用  
いるか、あるいは、粘着シートなどにより適宜貼合せて用いる。基板の  
材料としては、ガラス、セラミックのほかに、ポリメチルメタクリレー  
25 ト、ポリカーボネート、ポリスチレン（スチレン共重合体）、ポリメチル  
ペンテン、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリエーテル

イミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリ  
カーボネート・ポリスチレン-アロイ、ポリエステルカーボネート、ポ  
リフタレートカーボネート、ポリカーボネートアクリレート、非晶性ポ  
リオレフィン、メタクリレート共重合物、ジアリルカーボネートジエチ  
5 レングリコール、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などのプラスチックが  
用いられ、通常、ポリカーボネートが頻用される。プラスチック製基板  
の場合、同期信号並びにトラック及びセクターの番地を表示する凹部は、  
通常、成形の際にトラック内周に転写される。

この発明による耐光性改善剤は、通常、光吸収剤としての有機色素化  
10 合物とともに前述のごとき有機溶剤の溶液にして、乾燥後の記録層の厚  
みが10乃至1,000nm、望ましくは、20乃至500nmになる  
ように基板に均一に塗布される。なお、溶液の塗布に先立って、基板の  
保護や接着性の改善などを目的に、必要に応じて、基板に下引層を設け  
てもよく、下引層の材料としては、例えば、イオノマー樹脂、ポリアミ  
15 ド樹脂、ビニル系樹脂、天然樹脂、シリコン、液状ゴムなどの高分子物  
質が挙げられる。また、バインダーを用いる場合には、ニトロセルロー  
ス、燐酸セルロース、硫酸セルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸  
セルロース、酪酸セルロース、パルミチン酸セルロース、酢酸・プロピ  
オン酸セルロースなどのセルロースエステル類、メチルセルロース、エ  
20 チルセルロース、プロピルセルロース、ブチルセルロースなどのセルロ  
ースエーテル類、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポ  
リビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、  
ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどのビニル樹脂類、ス  
チレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマ  
25 ー、スチレン-ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー、塩化ビニル  
-酢酸ビニルコポリマー、無水マレイン酸共重合体などの共重合樹脂類、

ポリメチルメタアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリルなどのアクリル樹脂類、ポノリエチレンテレフタレートなどのポリエステル類、ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンをはじめとするポリマーが単独又は組合せて、重量比で、  
5 有機色素化合物の0.01乃至10倍用いられる。

この発明による光記録媒体の使用方法について説明すると、この発明によるCD-R、DVD-Rなどの光記録媒体は、例えば、AlGaInP系、GaAsP系、GaAlAs系、InGaP系、InGaAsP系若しくはInGaAlP系の半導体レーザー、あるいは、第二高調波発生素子（SHG素子）と組合せたYAGレーザーなどによる波長600乃至830nmのレーザー光を用いて諸種の情報を高密度に書き込むことができる。読取には、書込に比べると同様の波長か、あるいは、それをやや上回るレーザー光を用いる。書込、読取の際のレーザー出力について言えば、この発明の耐光性改善剤と組合せて用いるシアニン色素の種類と配合量にもよるけれども、この発明による光記録媒体においては、情報を書き込むときのレーザー出力は、ビットが形成されるエネルギーの閾値を越えて比較的強めに、一方、書き込まれた情報を読み取るときの出力は、その閾値を下回って比較的弱めに設定するのが望ましい。  
15 一般的には、1mW以上の出力、通常、3乃至30mWの範囲で書き込み、読取は1mWを下回る出力、通常、0.1乃至0.5mWの範囲で加減する。記録された情報は、光ピックアップにより、光記録媒体の記録面におけるビットとビットが形成されていない部分の反射光量又は透過光量の変化を検出することによって読み取る。

25 この発明による光記録媒体は、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録することができるので、文書、デー

タ及びコンピュータプログラムなどを記録・管理するための民生用及び業務用記録媒体として極めて有用である。この発明による光記録媒体を用い得る個々の業種と情報の形態としては、例えば、建設・土木における建築・土木図面、地図、道路・河川台帳、アバチュアカード、建築物見取図、災害防止資料、配線図、配置図、新聞・雑誌情報、地域情報、

5 工事報告書など、製造における設計図、成分表、処方、商品仕様書、商品価格表、パーツリスト、メンテナンス情報、事故・故障事例集、苦情処理事例集、製造工程表、技術資料、デッサン、ディテール、自社作品集、技術報告書、検査報告書など、販売における顧客情報、取引先情報、

10 会社情報、契約書、新聞・雑誌情報、営業報告書、企業信用調査、在庫一覧など、金融における会社情報、株価記録、統計資料、新聞・雑誌情報、契約書、顧客リスト、各種申請・届出・免許・許認可書類、業務報告書など、不動産・運輸における物件情報、建築物見取図、地図、地域情報、新聞・雑誌情報、リース契約書、会社情報、在庫一覧、交通情報、

15 取引先情報など、電力・ガスにおける配線・配管図、災害防止資料、作業基準表、調査資料、技術報告書など、医療におけるカルテ、病歴・症例ファイル、医療関係図など、塾・予備校におけるテキスト、問題集、教育用資料、統計資料など、大学・研究所における学術論文、学会記録、研究月報、研究データ、文献及び文献のインデックスなど、情報における

20 調査データ、論文、特許公報、天気図、データ解析記録、顧客ファイルなど、法律における判例など、各種団体における会員名簿、過去帳、作品記録、対戦記録、大会記録など、観光における観光情報、交通情報など、マスコミ・出版における自社出版物のインデックス、新聞・雑誌情報、人物ファイル、スポーツ記録、テロップファイル、放送台本など、

25 官庁関係における地図、道路・河川台帳、指紋ファイル、住民表、各種申請・届出・免許・許認可書類、統計資料、公共資料などが挙げられる。

とりわけ、1回のみ書き込めるこの発明の光記録媒体は、記録情報が改竄されたり消去されてはならない、例えば、カルテや公文書の記録保存に加えて、美術館、図書館、博物館、放送局などの電子ライブラリーとして極めて有用である。

5       この発明による光記録媒体のやや特殊な用途としては、コンパクトディスク、デジタルビデオディスク、レーザーディスク、MD（光磁気ディスクを用いる情報記録システム）、CDV（コンパクトディスクを利用するレーザーディスク）、DAT（磁気テープを利用する情報記録システム）、CD-ROM（コンパクトディスクを利用する読取専用メモリ）、  
10      DVD-ROM（デジタルビデオディスクを利用する読取専用メモリ）、DVD-RAM（デジタルビデオディスクを利用する書込可能な読取メモリ）、デジタル写真、映画、コンピューターグラフィック、出版物、放送番組、コマーシャルメッセージ、ビデオソフト、オーディオソフト、ゲームソフトなどの編集、校正、さらには、大型コンピューター、カー  
15      ナビゲーション用の外部プログラム記録手段としての用途が挙げられる。

上記においては、この発明による耐光性改善剤の用途に関連して、光記録媒体における適用例を中心に説明したけれども、この発明の耐光性改善剤の用途は決して光記録媒体に限定されてはならない。この発明による耐光性改善剤は、光記録媒体に加えて、自然光や人工光などの環境  
20      光への露光による有機色素化合物の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を嫌う、例えば、光重合性組成物、写真、色素レーザー、電界発光素子、情報表示装置用のパネル及びフィルター、プラスチック、ゴム、紙、布、木材、塗料、染料、増白剤、シンチレーター、蛍光分析試薬などにおいても極めて有利に用いることができる。とりわけ、この  
25      発明の耐光性改善剤を光照射によって重合性化合物を重合させるための光増感剤として用いられる有機色素化合物、銀塩写真において露光の際

の感光効率を調節するための化学増感剤として用いられる有機色素化合物、さらには、色素レーザーにおいてレーザー作用物質として用いられる有機色素化合物に適用するときには、それらの有機色素化合物の耐光性を改善したり、光に対する感応性を調節することができる。

- 5       さらに、この発明のホルマザン金属錯体は、その多くが可視領域に吸収極大を有することから、例えば、重合性化合物を可視光に露光させて重合するための光増感剤や、諸種の衣料を染色するための染色剤として極めて有用である。また、この発明のホルマザン金属錯体を、必要に応じて、紫外領域及び赤外領域の光を吸収する他の光吸収剤の1又は複数
- 10       とともに、衣料一般や、衣料以外の、例えば、ドレープ、レース、ケースメント、プリント、ベネシャンブラインド、ロールスクリーン、シャッター、のれん、毛布、布団、布団側地、布団カバー、布団綿、シーツ、座布団、枕、枕カバー、クッション、マット、カーベット、寝袋、テント、自動車の内装材、ウインドガラス、窓ガラスなどの建寝装用品、紙
- 15       おむつ、おむつカバー、眼鏡、モノクル、ローネットなどの保健用品、靴の中敷、靴の内張地、鞆地、風呂敷、傘地、バラソル、ぬいぐるみ、照明装置や、例えば、ブラウン管ディスプレイ、液晶ディスプレイ、電界発光ディスプレイ、プラズマディスプレイなどを用いるテレビ受像機やパーソナルコンピューターなどの映像表示装置用のフィルター類、パ
- 20       ネル類及びスクリーン類、サングラス、サンルーフ、サンバイザー、PETボトル、貯蔵庫、ビニールハウス、寒冷紗、光ファイバー、プリペイドカード、電子レンジ、オープンなどの覗き窓、さらには、これらの物品を包装、充填又は収納するための包装用材、充填用材、容器などに用いるときには、生物や物品における自然光や人工光などの環境光による障害や不都合を防止したり低減できるだけでなく、物品の色彩、色
- 25       調、風合などを整えたり、物品から反射したり透過する光を所望の色バ



ランスに整えることができる実益がある。

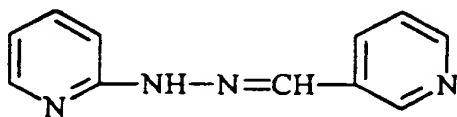
なお、この発明のホルマザン化合物及びその互変異性体は、前述のとおり、当該ホルマザン金属錯体を効率的に製造するための中間体として極めて有用である。また、一般式 1 における  $\phi_1$ 、 $\phi_2$  及び / 又は  $\phi_3$  がカルボキシ基及び / 又はスルホン酸基を有するこの発明のホルマザン化合物及びその互変異性体は、例えば、酸化亜鉛、酸化チタンなどを主体とする光半導体への吸着性に優れており、しかも、可視領域における広範囲の光を効率よく吸収することから、光半導体により太陽光を電気エネルギーに変換する太陽電池における光吸収剤としても有用である。

以下、この発明の実施の形態につき、実施例に基づき説明する。

#### 実施例 1      ホルマザン化合物

2-ピリジルヒドラジン 5.0 g と 3-ピリジルアルデヒド 5.0 g をメタノール 100 ml に溶解し、攪拌下、60℃で2時間反応させた後、反応混合物を10℃以下に冷却し、水 50 ml を加え、同じ温度でさらに30分間攪拌した。次いで、析出した結晶を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄した後、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 42 で表されるヒドラゾン化合物の無色針状結晶が 7.4 g 得られた。

化学式42:



反応容器に 1,4-ジオキサン/メタノール混液（容量比 3 : 2）を 100 ml とり、上記において得た化学式 42 で表されるヒドラゾン化合物を 2.0 g とアニリン 0.93 g をそれぞれ加え、攪拌しながら、

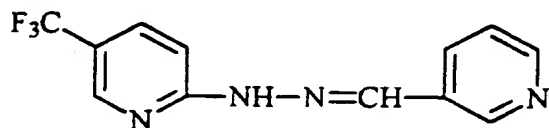
さらに、濃塩酸 2.5 ml と水 5 ml をそれぞれ加えた後、0 乃至 3℃  
まで冷却した。この温度を保ちながら、攪拌下、亜硝酸ナトリウム 0.  
72 mg の水溶液 5 ml を約 20 分かけて滴々加え、さらに、水酸化ナ  
トリウム 1.38 g の水溶液 10 ml を約 20 分かけて滴々加えた後、  
5 同じ温度でさらに 2 時間攪拌した。その後、反応混合物に水 100 ml  
を加え、30 分間攪拌した後、析出物を濾取し、水及びメタノールによ  
り充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 2 で表されるこの  
発明のホルマザン化合物の暗赤色結晶が 1.6 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン化合物の融点は 167  
10 乃至 171℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 461  
nm に吸収極大を示した。

#### 実施例 2. ホルマザン化合物

実施例 1 において、2-ピリジルヒドラジンに代えて 5-トリフルオ  
15 ロメチル-2-ピリジルヒドラジンを用いた以外は実施例 1 における  
同様にして化学式 43 で表されるヒドラゾン化合物を得た。

化学式 43:



反応容器にホルムアミド / 1, 4-ジオキサン混液 (容量比 1 : 2)  
20 を 150 ml とし、上記において得た化学式 43 で表されるヒドラゾン  
化合物を 5.3 g と 4-シアノアニリン 2.4 g をそれぞれ加え、さら  
に、濃塩酸 5 ml、トリエチルアミン 7 ml 及び水 10 ml をそれぞれ  
加え、攪拌下、0 乃至 5℃に保ちながら、亜硝酸ナトリウム 1.44 g

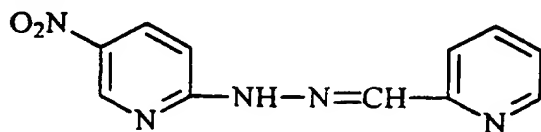
の水溶液 6 ml を約 30 分かけて滴々加えた後、同じ温度でさらに 2 時間攪拌した。次いで、水を 150 ml 加え、30 分間攪拌した後、析出した結晶を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 23 で表されるホルマザン化合物の暗赤色結晶が 1.0 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン化合物の融点は 70 乃至 73℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 472 nm に吸収極大を示した。

### 10 実施例 3      ホルマザン化合物

5-ニトロ-2-ピリジルヒドラジン 7.7 g と 2-ピリジルアルデヒド 5.5 をメタノール 150 ml に溶解し、攪拌下、50℃で 2 時間反応させた。反応混合物に水 50 ml を加え、室温まで冷却した後、析出した結晶を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄した後、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 44 で表されるヒドラゾン化合物の黄色針状結晶が 9.9 g 得られた。

化学式 44:



反応容器に N,N-ジメチルホルムアミド 1,000 ml をとり、上記において得た化学式 44 で表されるヒドラゾン化合物 4.8 g と 2,5-ジメトキシアニリン 3.1 g をそれぞれ加え、さらに、濃塩酸 5 ml、トリエチルアミン 6 ml 及び水 10 ml をそれぞれ加えた後、攪拌下、0 乃至 5℃に保ちながら、亜硝酸ナトリウム 1.44 g の水溶液 6

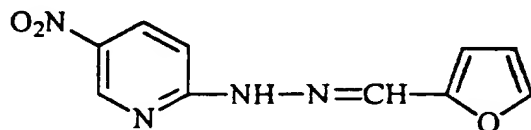
5 ml を約 30 分かけて滴々加えた。その後、同じ温度でさらに 1 時間攪拌し、酢酸 12 ml と水 500 ml をそれぞれ加え、さらに 20 分間攪拌した後、析出した結晶を採取し、水及びメタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 20 で表されるホルマザン化合物の暗赤色結晶が 1.0 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン化合物の融点は 139 乃至 141℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 422 nm に吸収極大を示した。

#### 10 実施例 4      ホルマザン化合物

実施例 3 において、2-ピリジルアルデヒドに代えて 2-フルアルデヒドを用いた以外は実施例 3 におけると同様にして化学式 45 で表されるヒドラゾン化合物を得た。

化学式 45:



15

反応容器に 1,4-ジオキサン/N,N-ジメチルホルムアミド混液（容量比 2 : 1）を 150 ml とり、上記において得た化学式 45 で表されるヒドラゾン化合物を 4.7 g と 3-メチルアニリン 2.2 g をそれぞれ加え、攪拌下、濃塩酸 5 ml と水 10 ml をそれぞれ加え、0℃まで冷却した後、この温度に保ちながら、亜硝酸ナトリウム 1.4 g の水溶液 6 ml を約 20 分かけて滴々加え、さらに 2 時間攪拌した。その後、析出した結晶を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 35 で表されるホルマザン化合物の赤褐色

20

結晶が 6.0 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン化合物の融点は 159 乃至 160℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 467 nm に吸収極大を示した。

5

#### 実施例 5      ホルマザン金属錯体

反応容器にメタノールを 40 ml とり、実施例 1 の方法により得た化学式 2 で表されるホルマザン化合物を 2.0 g 加えた後、攪拌下、50℃に保ちながら、酢酸ニッケル・四水和物 1.0 g のメタノール溶液 40 ml を約 30 分かけて滴々加え、同じ温度でさらに 30 分間攪拌した後、水 80 ml を加え、10℃以下に冷却した。その後、析出物を濾取し、水及びメタールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 2 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体の紫色結晶が 0.9 g 得られた。

15      常法により測定したところ、本例のホルマザン金属錯体の融点は 290 乃至 295℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 599 nm に吸収極大を示した。本例のホルマザン金属錯体の吸収スペクトルを図 1 に示す。

#### 20      実施例 6      ホルマザン金属錯体

反応容器にメタノールを 40 ml とり、実施例 2 の方法により得た化学式 23 で表されるホルマザン化合物を 1.0 g 加えた後、攪拌下、60℃に保ちながら、酢酸ニッケル・四水和物 0.5 g のメタノール溶液 20 ml を約 30 分かけて滴々加え、同じ温度でさらに 4 時間攪拌した。

25      次に、反応混合物に水 80 ml を加え、20 分間攪拌した後、析出した結晶を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥し

たところ、化学式 23 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体の黒色結晶が 0.8 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン金属錯体の分解点は 220 乃至 230℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 629 nm に吸収極大を示した。本例のホルマザン金属錯体の吸収スペクトルを図 2 に示す。

#### 実施例 7      ホルマザン金属錯体

反応容器にメタノールを 50 ml とり、実施例 3 の方法により得た化学式 20 で表されるホルマザン化合物を 0.5 g 加えた後、加熱還流下、酢酸ニッケル・四水和物 0.18 g の水溶液 5 ml を加え、さらに 1 時間加熱還流した。反応混合物を冷却し、析出物を濾取し、水及びメタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ、化学式 20 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体の茶褐色結晶が 0.3 g 得られた。

常法により測定したところ、本例のホルマザン金属錯体の融点は 230 乃至 231℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 611 nm に吸収極大を示した。本例のホルマザン金属錯体の吸収スペクトルを図 3 に示す。

#### 実施例 8      ホルマザン金属錯体

反応容器にメタノールを 60 ml とり、実施例 4 の方法により得た化学式 35 で表されるホルマザン化合物を 1.0 g 加え、加熱還流下、酢酸ニッケル・四水和物 0.43 g の水溶液 8 ml を加えた後、さらに 90 分間加熱還流した。反応混合物を冷却した後、析出した結晶を濾取し、水及びエタノールで充分洗浄し、65℃で加熱乾燥したところ化学式 3

5 で表されるホルマザン化合物を配位子とするニッケル錯体の黒紫色結晶が 0.9 g 得られた。

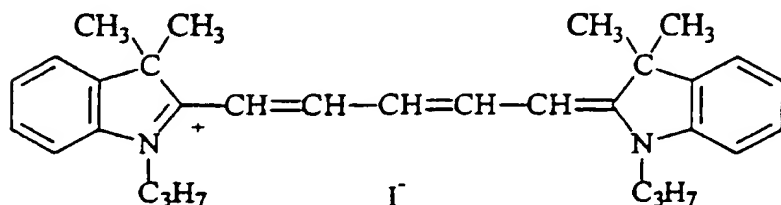
常法により測定したところ、本例のホルマザン金属錯体の融点は 212 乃至 215℃であり、また、塩化メチレン中で測定すると、波長 670 nm に吸収極大を示した。本例のホルマザン金属錯体の吸収スペクトルを図 4 に示す。

ちなみに、この発明のホルマザン金属錯体は、化学式 1 乃至化学式 41 で表されるホルマザン化合物を配位子とするものを含めて、仕込条件及び収率において若干の違いはあるものの、いずれも、実施例 1 乃至実施例 8 の方法によるか、あるいは、それらの方法に準じて製造することができる。

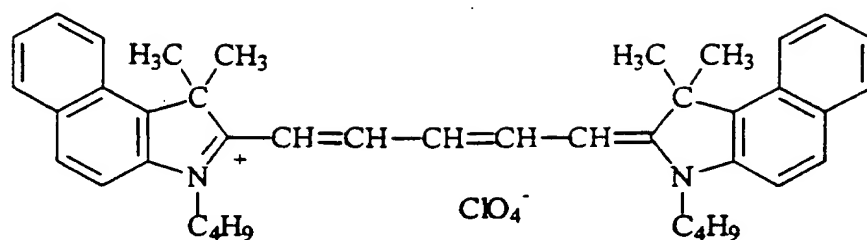
#### 実施例 9 シアニン色素の耐光性改善

被験試料として、表 1 に示すホルマザン化合物のいずれかを配位子とするニッケル錯体を T F P 3 ml に 2 mg 加え、さらに、光吸収剤として化 46 及び化 47 で表されるシアニン色素をそれぞれ 10 mg 及び 5 mg 加えた後、室温下にて超音波を 5 分間印加して溶解させた。次に、常法にしたがって、この溶液を研磨したガラス基板 (5 cm × 5 cm) の片面に一定量滴下し、基板を 1,000 rpm で 1 分間回転させることによって溶液をガラス基板上に均一に塗布した後、温風及び冷風をこの順序で送風して乾燥させた。

化学式 46:

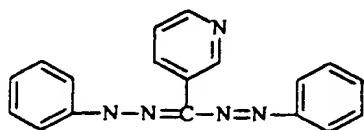


化学式47:

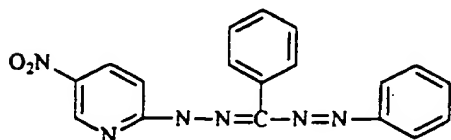


斯くして光吸収剤を塗布したガラス基板につき、常法にしたがって、  
 波長 700 nm における透過率 ( $T_0$ ) を測定した。次いで、ガラス基板  
 を 500 W キセノンランプから 7 cm 隔てた位置に固定し、基板に冷風  
 を送風しながら、キセノンランプに 25 分間露光した後、波長 700 nm  
 における透過率 ( $T$ ) を再度測定した。これらの透過率  $T$  及び  $T_0$  を  
 ホルマザン金属錯体ごとに数 1 に代入し、シアニン色素の残存率 (%)  
 をそれぞれ計算した。併行して、耐光性改善剤として、この発明のホル  
 マザン金属錯体に代えて、化 48 及び化 49 で表されるホルマザン化合  
 物のいずれかを配位子とする公知のニッケル錯体を用いる系と、耐光性  
 改善剤を一切用いない系をそれぞれ設け、これらを上記と同様に処置し  
 て対照とした(以下、それぞれ、「対照 1」、「対照 2」、「対照 3」と言う)。  
 結果を表 1 に示す。

化学式48:



化学式49:





$$\text{感光色素の残存率(\%)} = \frac{100 - T}{100 - T_0} \times 100$$

表 1 :

配位子	中心原子	吸収極大 (nm)	分子吸光 係数 $\epsilon$	溶解度 (mg/ml)		残存率 (%)	備考
				TFP	エチルアルコール		
化学式 2	ニッケル	599	25,300	36.3	11.9	94.4	本発明
化学式 3	ニッケル	597	27,500	50.3	44.2	98.6	本発明
化学式 8	ニッケル	626	52,600	42.8	2.1	98.4	本発明
化学式 2 0	ニッケル	611	90,400	63.0	22.7	97.6	本発明
化学式 2 2	ニッケル	600	45,600	102.2	72.2	99.4	本発明
化学式 2 3	ニッケル	629	43,500	72.2	46.2	99.8	本発明
化学式 2 4	ニッケル	603	35,900	97.7	57.8	99.6	本発明
化学式 4 0	ニッケル	626	54,800	11.5	3.8	97.2	本発明
化学式 4 8	ニッケル	776	9,500	1.9	0.5	85.4	対照 1
化学式 4 9	ニッケル	583	85,800	56.4	1.2	66.5	対照 2
耐光性改善剤を省略				-	-	60.1	対照 3

5

表 1 の測定結果に見られるとおり、耐光性改善剤を省略した対照 3 においては、僅か 2 5 分間の露光によって 4 0 % 前後のシアニン色素が変化し、当初の光特性を発揮し得なくなっていたのに対して、この発明のホルマザン金属錯体を用いる系と、公知のニッケル錯体を用いる対照 1 及び対照 2 においては、いずれも、当初の 6 6 % を上回るシアニン色素が変化することなく残存していた。この発明のホルマザン金属錯体を用いる系と公知のニッケル錯体を用いる対照 1 及び対照 2 をそれぞれ比較したところ、対照 1 及び対照 2 におけるシアニン色素の残存率が高々 8 5 % であったのに対して、この発明のホルマザン金属錯体を用いる系においては、対照 1 及び対照 2 を凌駕する、実に、9 4 % を上回るシアニン色素が残存していた。とりわけ、化学式 2 2、化学式 2 3 及び化学式 2 4 で表されるホルマザン化合物を配位子とするホルマザン金属錯体による耐光性改善効果には目覚しいものがあり、9 9 % を上回るシアニン

10

15

色素が変化することなく残存していた。これらの結果は、この発明のホルマザン金属錯体がシアニン色素をはじめとする有機色素化合物の耐光性改善剤として極めて有用であることを物語っている。

#### 5 実施例 10      ホルマザン金属錯体の溶解性

表 1 に示すホルマザン化合物のいずれかを配位子とするニッケル錯体につき、常法にしたがって T F P 及びエチルセロソルブにおける溶解度（20℃）をそれぞれ測定した。併行して、化学式 48 及び化学式 49 で表されるホルマザン化合物を配位子とする公知のニッケル錯体について、  
10      ても同様に溶解度を測定した。結果を表 1 に併記する。

表 1 の測定結果に見られるとおり、対照のニッケル錯体のエチルセロソルブにおける溶解度が高々 1.2 mg / ml 程度であったのに対して、この発明のホルマザン金属錯体は、それを上回る、大きな溶解度（2.1 mg / ml 以上）を示した。また、T F P においては、対照のニッケル錯体の溶解度が 2 乃至 2.1 mg / ml 程度であったのに対して、試験  
15      に供したこの発明のホルマザン金属錯体の多くが、それをはるかに上回る、大きな溶解度（3.6 mg / ml 以上）を示した。エチルセロソルブは、光記録媒体の分野において、環境に優しい有機溶剤として期待されている。また、T F P は、光記録媒体の基板にシアニン色素などのポリ  
20      メチン系色素を塗布する際に用いられる代表的な有機溶剤である。この発明のホルマザン金属錯体が、エチルセロソルブ及び T F P において、斯くも顕著な溶解性を示したことは、この発明による耐光性改善剤がポリメチン系色素を用いる C D - R、D V D - R などの光記録媒体において極めて有利に用い得ることを物語っている。なお、表 1 の測定結果に  
25      見られるとおり、測定に供したこの発明のホルマザン金属錯体は、いずれも、分子吸光係数が比較的大きく、可視光を吸収する光吸収剤として

も有用である。

#### 実施例 1 1 光記録媒体

光吸収剤として化学式 4 6 及び化学式 4 7 で表されるシアニン色素を  
5 それぞれ最終濃度 1.5% (w/w) になるように T F P に加え、さら  
に、耐光性改善剤として、化学式 2、化学式 3、化学式 8、化学式 20、  
化学式 22、化学式 23、化学式 24 又は化学式 40 のいずれかで表さ  
れるこの発明のニッケル錯体のいずれかを濃度 0.3% (w/w) にな  
るように加えた後、超音波を印加して溶解した。この溶液を、常法にし  
10 たがって、トラック内周に同期信号、トラック及びセクターの番地を表  
示する凹部を転写しておいたポリカーボネート製のディスク状基板（直  
径 12 cm、厚さ 1.2 mm）の片面に均一に回転塗布し、乾燥して厚  
さ 100 nm の記録層を形成した。その後、基板に金を真空蒸着し、記  
録層に密着する厚さ 100 nm の反射層を形成し、さらに、その反射層  
15 に公知の紫外線硬化樹脂（商品名『ユニディック S D 1 7』、大日本イン  
キ化学工業株式会社製造）を均一に回転塗布した後、光照射して反射層  
に密着する保護層を形成して 8 種類の C D - R を作製した。

その後、柳沢秀一ら『日本化学会誌』、第 10 号、1, 141 乃至 1,  
143 頁（1992 年）に記載された方法に準じて、発振波長 780 nm  
20 m の半導体レーザーを用い、上述のようにして作製した C D - R に矩形  
波を記録パワー 8 mW で書込した後、再生パワー 0.7 mW（書込、読  
取とも、出力信号の周波数が 720 kHz になるように、ディスクの回  
転速度を線速度 1.4 m/秒に設定）で連続的に読み取りつつ、オシロ  
スコープを用いて、再生された正弦波における 1 μm ビット当りの振幅  
25 を経時的に読み取った。その読み取った振幅につき、読取を所定の回数  
繰返した時点における振幅の当初の振幅に対する比率（%）を計算し、

光記録媒体におけるシアニン色素の耐光性改善の指標とした。併行して、この発明のホルマザン金属錯体を省略する系を設け、これを上記と同様に処置して対照とした。耐光性改善剤として、化学式 2 で表されるホルマザン化合物を配位子とするこの発明のホルマザン金属錯体を用いた C D - R の測定結果を図 5 に示す。なお、図 5 において、「○印」を含む実線は、耐光性改善剤を用いる C D - R における振幅の経時変化を、また、「□印」を含む実線は、耐光性改善剤を一切用いない C D - R における振幅の経時変化を示す。

図 5 の結果に見られるとおり、対照においては、読取回数が増すにしたがって振幅が明らかに低下し、 $1 \times 10^6$  回読み取ると、当初の約 60 % にまで低下した。これに対して、この発明のホルマザン金属錯体を用いる C D - R は、 $1 \times 10^6$  回再生し、記録情報を読み取っても、振幅の変化は僅少であった。しかも、本例の C D - R は、対照と比較して、出力信号のレベルが有意に高く、読取エラーも皆無であった。また、電子顕微鏡を用いて本例の C D - R の記録面を注意深く観察したところ、シアニン色素や金属錯体の晶出は皆無であった。なお、測定結果は示していないけれども、化学式 3 で表されるホルマザン化合物以外のホルマザン化合物を用いる C D - R においても、化学式 3 で表されるホルマザン化合物を用いるものと同様の優れた結果が得られた。これらの結果は、光記録媒体において、この発明による耐光性改善剤が、シアニン色素などのポリメチン系色素の望ましい光特性を実質的に損なうことなく、再生光などの露光による色素の望ましくない変化を効果的に抑制するとともに、この発明のホルマザン金属錯体がポリメチン系色素と良好な相溶性を発揮することを物語っている。

本例の C D - R は 600 MB を越える記録容量を有し、波長 780 nm のレーザー光による光ピックアップを用いることにより、大量の文書

情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に書き込むことができる。当然のことながら、本例のCD-Rは光記録媒体一般に要求される耐用寿命を具備しており、一旦記録された情報は、繰返し再生したり、長期間環境光にさらしても、10年以上に亘って正確に読み取ることができる。

#### 産業上の利用の可能性

以上説明したとおり、この発明は、新規なホルマザン金属錯体の創製と、その産業上有用な特性の発見に基づくものである。この発明のホルマザン金属錯体は、シアニン色素をはじめとする有機色素化合物に適用すると、その望ましい光特性を実質的に損なうことなく耐光性を顕著に改善し、露光による有機色素化合物の劣化、退色、変色、変性などの望ましくない変化を効果的に抑制する。また、この発明のホルマザン金属錯体は、従来公知のホルマザン金属錯体と比較して、有機溶剤における溶解性が格段に優れているうえに、シアニン色素などのポリメチン系色素との相溶性が格段に高い。

したがって、斯かるホルマザン金属錯体を含んでなるこの発明による耐光性改善剤は、有機色素化合物におけるこれらの変化を嫌う、例えば、光記録媒体、光増感剤、化学増感剤、色素レーザー、電界発光素子、情報表示装置用のパネル及びフィルター、プラスチック、ゴム、紙、布、木材、塗料、染料、増白剤、シンチレーター、蛍光分析試薬などに極めて有利に適用することができる。とりわけ、この発明のホルマザン金属錯体を含んでなる光記録媒体は、繰返し再生したり長期間保存しても、記録情報の読取エラーが発生し難いことから、文字情報、画像情報、音声情報及びその他のデジタル情報を高密度に記録する保存性に優れた媒体として広範な用途を有する。

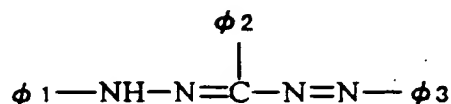
さらに、この発明のホルマザン金属錯体は、光増感剤、化学増感剤、染色剤、光吸収剤として多種多様の物品において有利に用いることができる。なお、斯くも有用なホルマザン金属錯体は、この発明によるホルマザン化合物又はその互変異性体に適宜金属塩を反応させる工程を経由  
5 する方法により所望量を容易に製造することができる。

斯くも顕著な作用効果を奏するこの発明は、斯界に貢献すること誠に多大な、意義のある発明であるといえる。

## 請 求 の 範 囲

1. 一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体を配位子(Fz)とするホルマザン金属錯体。

一般式1:



5

一般式1において、 $\phi_1$ はピリジン環を表し、そのピリジン環は置換基を有していてもよい。 $\phi_2$ はピリジン環、フラン環又は直鎖状若しくは分岐を有するアルキル基を表し、それらのピリジン環及びフラン環は置換基を有していてもよい。 $\phi_3$ は芳香環を表し、その芳香環は置換基を有していてもよい。

10

2. 一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体を配位子Fzとし、そのFzと2価の金属(M)との錯体であって、一般式2で表される請求の範囲第1項に記載のホルマザン金属錯体。

一般式2:



15 一般式2において、mはMに配位するFzの数を表す。Xは金属錯体の対イオンを表し、nは、金属錯体において、電荷の均衡を保つためのXの数である。

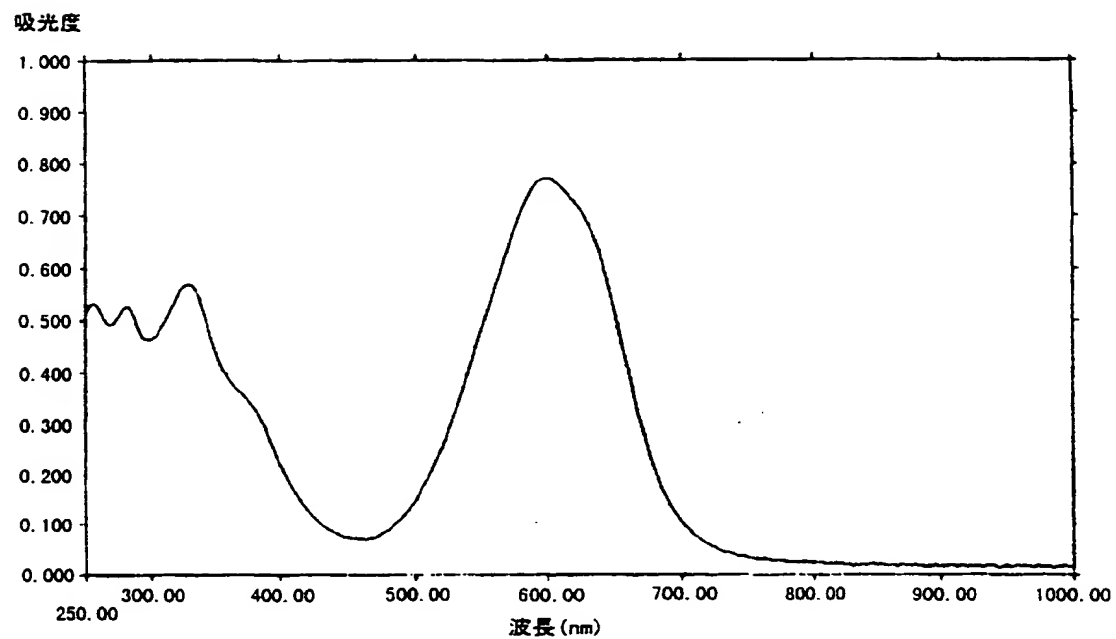
3. Mがニッケルである請求の範囲第2項に記載のホルマザン金属錯体。

20 4. エチルセロソルブにおける20℃の溶解度が2mg/ml以上であるホルマザン金属錯体。

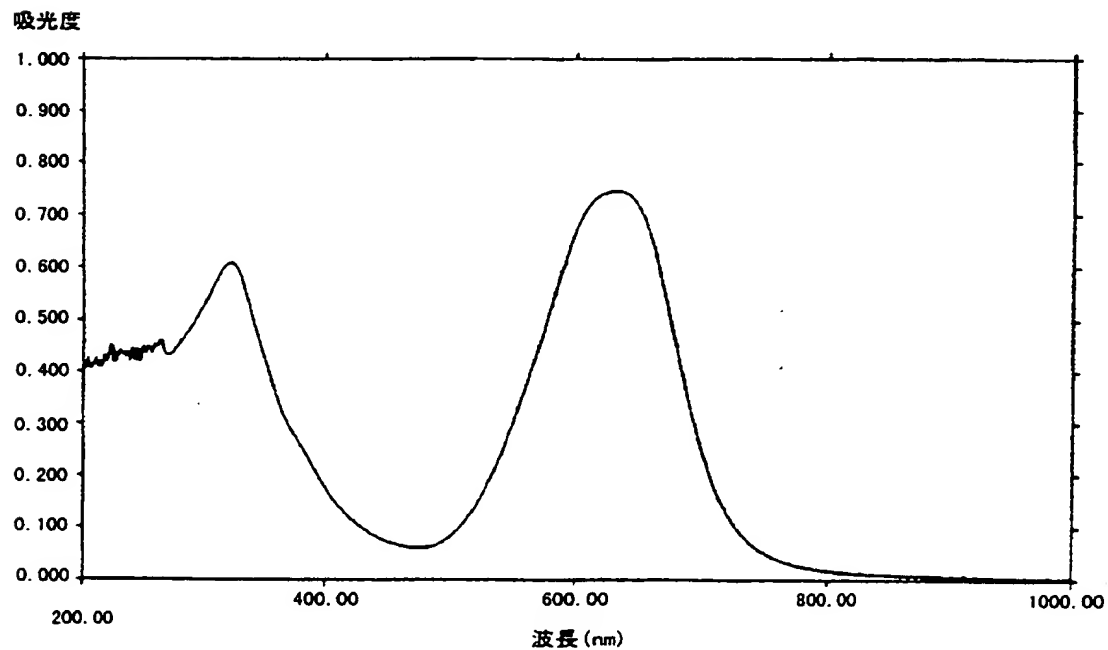
5. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体を含んでなる耐光性改善剤。
6. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体を含んでなる光記録媒体。
- 5 7. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体とともに、適宜のポリメチン系色素を1又は複数含んでなる請求の範囲第6項に記載の光記録媒体。
8. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体を含んでなる光吸収剤。
- 10 9. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体とともに、適宜のポリメチン系色素を1又は複数含んでなる請求の範囲第8項に記載の光吸収剤。
10. 一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体に適宜金属塩を反応させる工程を経由する請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の金属錯体の製造方法。
- 15 11. 一般式1で表されるホルマザン化合物又はその互変異性体。
12. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載のホルマザン金属錯体を製造するための中間体としての請求の範囲第11項に記載のホルマザン化合物又はその互変異性体。



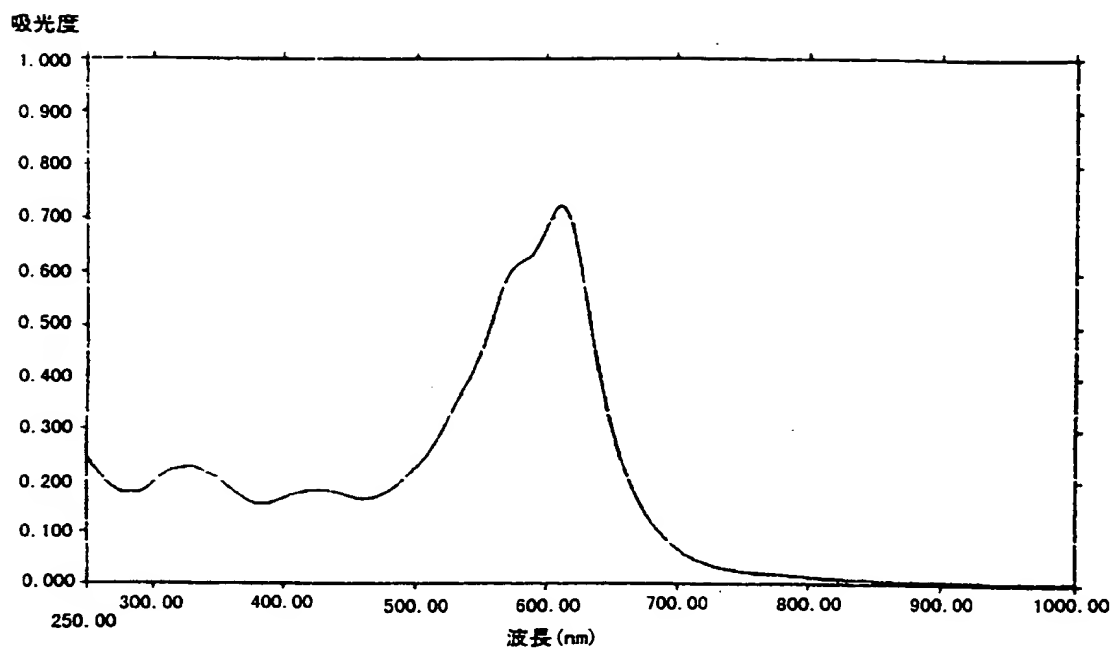
第 1 図



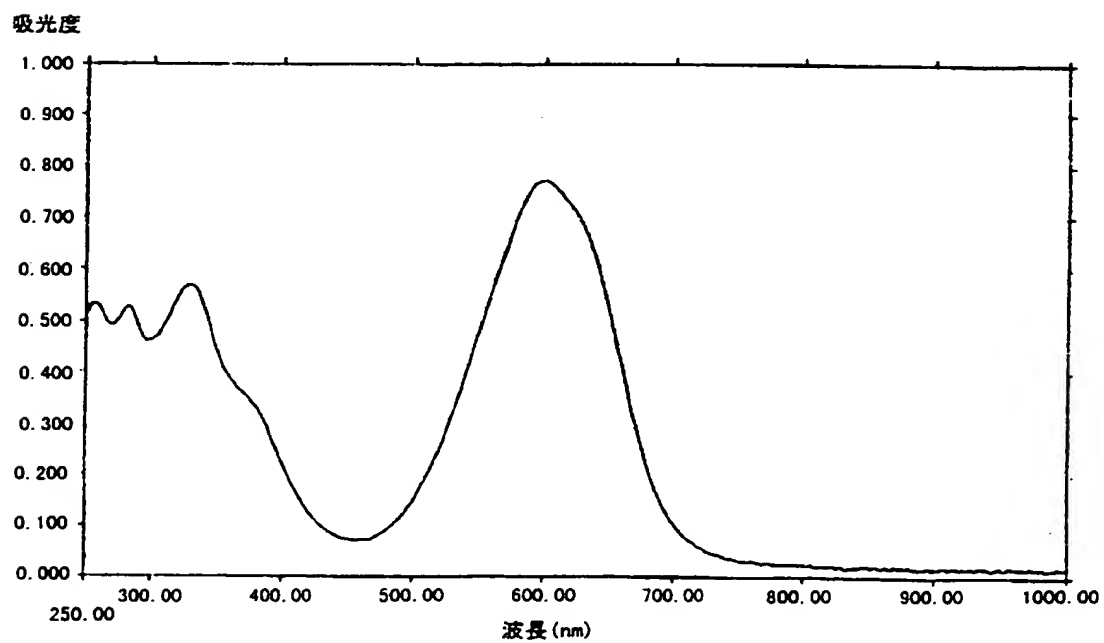
第 2 図



第 3 圖



第 4 圖



第 5 図

